

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 7/14
C08J 5/18
C08L 67/02

(45) 공고일자 1999년07월 15일
(11) 등록번호 10-0210692
(24) 등록일자 1999년04월28일

(21) 출원번호	10-1995-0704931	(65) 공개번호	특 1996-0702493
(22) 출원일자	1995년11월07일	(43) 공개일자	1996년04월27일
번역문제출일자	1995년11월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 94/01368	(87) 국제공개번호	WO 94/26814
(86) 국제출원일자	1994년04월29일	(87) 국제공개일자	1994년11월24일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	M193A000916 1993년05월07일 이탈리아(IT)		
(73) 특허권자	신코 엔지니어링 에스.페.아. 올데리크 에르폴라니		
(72) 발명자	이탈리아 아이-15057 알렉산드리아 토르토나 로칼리따 리브로카에스 엔 후세인 알리 카시프 알 가타 이탈리아공화국 아이-03014 푸기 12 비아 델레 피아게 토니노 세베리니 이탈리아공화국 아이-00034 폴레페로 31 비아 델레 소르베 산드로 꼬브로르 이탈리아공화국 아이-80131 나폴리 61 비아 베르나르도 카발리노 남상선		
(74) 대리인	남상선		

심사관 : 백영란

(54) 폴리에스테르 수지로부터 제조된 유리 섬유 강화 물품

요약

본 발명은 300℃ 이하의 온도 및 120초 이하의 용융 * 형상화 동안의 잔류 시간을 이용하여, 수지 말단기와 첨가 반응에 의해 수지의 고유점도를 증가시킬 수 있는 다작용성 화합물과 유리 섬유가 혼합된 수지를 용융 * 형상화시킴으로써 얻어진 유리 섬유 강화된 폴리에스테르 수지로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리에스테르 수지로부터 제조된 유리 섬유 강화 물품

[발명의 간단한 설명]

본 발명은 폴리에스테르 수지로부터 유리 섬유 강화 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리에스테르 수지에 유리 섬유를 첨가하면 수지의 기계적 성질, 구체적으로는 수지의 내충격성이 개선될 수 있는 것으로 공지되어 있다.

미국 특허 제3,553,157호로부터, 수지를 용융 상태에서, 수지 말단기와 반응할 수 있고 중합체 사슬의 연장을 유도하여 물품의 형상화 과정 동안 일어나는 열분해 반응을 방해할 수 있는 다작용성 화합물의 존재 하에 형상화시킴으로써 박막을 갖는 물품을 제조하는 방법이 공지되어 있다.

물품에 대하여 요구되는 기계적 성질을 보장하기에 충분히 높은 값의 고정유도를 갖는 형상화된 물품을 수득하는 것은 가능하다.

미국 특허 제3,553,157호에는 또한 유리 섬유 강화 물품이 기술되어 있다.

섬유는 약 10 내지 45중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

가장 바람직한 다작용성 화합물은 폴리이소시아네이트이다. 상기 특허에는 또한 테트라카르복실산 2무수물의 사용, 특히 피로멜리트산 2무수물(PMDA)의 사용이 기술되어 있다.

이미 제시된 바와 같이, 형상화 단계 동안 다작용성 화합물이 존재하면, 출발 중합체의 고유점도(I.V.)보다 높고, 폴리이소시아네이트의 경우에 3dl/g 이상에 달할 수 있는 고유점도를 갖는 형상화된 물품이 수

득되게 된다.

PMDA의 사용과 관련하여, 가장 높은 I.V. 값은 약 0.84dl/g이다.

I.V.는 PMDA의 농도에 따라 증가되며; 최고값에 도달한 후에 감소된다.

가장 높은 이론적 증가치는 PMDA의 농도가 수지의 반응성 기 모두와 반응하는 데에 요구되는 농도에 상응하는 경우에 얻어진다. PMDA가 상기 값을 초과하면, 점도는 감소된다.

유리 섬유로 강화된 물품의 형상화와 관련하여, 중합체의 고유점도는 유리 섬유로 강화되지 않은 형상화된 물품에서 얻어질 수 있는 값에 비하여 상당히 감소되는 것으로 관찰되었다.

이러한 경우는 실시상, 높은 I.V. 값으로 얻어질 수 있는 양호한 기계적 성질을 나타내기에 충분히 높은 I.V. 값을 갖는 유리 섬유 강화된 물품이 얻어질 수 있는 가능성이 배제된 것이다.

폴리에스테르 수지의 용융 형상화에 의해, 형상화된 물품에 가장 관심있는 기계적 성질을 제공하기에 충분히 높은 I.V. 값을 갖는 유리 섬유로 강화된 물품이 얻어질 수 있음이 예기치 않게 밝혀졌는데, 이는 미국 특허 제3,553,157호로부터의 교시와는 대조적인 것이다.

본 발명의 용융 형상화 방법은 약 120초 미만, 바람직하게는 20 내지 100초의 용융 형상화 동안에 체류 시간 및 약 300°C, 바람직하게는 260 내지 280°C의 온도를 사용하여, 수지 말단기와의 첨가 반응에 의해 폴리에스테르 수지의 고유점도를 증가시킬 수 있는 다작용성 화합물의 존재하에 물품을 형상화시킴으로써 수행된다.

체류 시간은 온도가 증가함에 따라 감소되는 것이 일반적이다.

형상화된 물품에 있어서 중합체의 고유점도는 약 0.6dl/g보다 높으며, 0.7 내지 1.8dl/g이 바람직하다.

바람직한 방식에 따라, 수지와 다작용성 화합물은 300°C 보다 낮은 온도에서, 200초 미만, 바람직하게는 20 내지 100초의 체류 시간으로, 용융 상태로 배합된다.

얻어진 칩은 동시회전식 2축 압출기에 공급되며; 그 다음에, 유리 섬유가 공급되고, 용융된 중합체와 배합되며, 혼합물이 압출되어 물품으로 형상된다. 유리 섬유와 배합된 혼합물의 체류 시간은 약 120초 미만이다.

형상화된 물품은 180 내지 200°C의 온도에서 고체 상태 중부가 처리되어, 중합체의 고유점도를 추가로 증가시키고, 또한 열적 변형에 대한 치수 안정성을 더 높힐 수 있다. 고급화 처리후의 I.V.는 1.0dl/g보다 높은 값에 도달할 수 있다.

형상화된 물품의 냉각은, 통상 100°C보다 높은 온도, 바람직하게는 140 내지 170°C의 온도에서 수행하는 열처리 없이 중합체를 결정화시킬 수 있도록 조절된 방식으로 서서히 수행할 수 있다.

결정화는 굴곡 강도와 같은 기계적 성질의 개선을 유발시키지만, 내충격성을 감소시키려는 경향이 있다.

다작용성 화합물은 방향족 테트라카르복실산의 2무수물로부터 선택되는 것이 바람직하다. 피로멜리트산 2무수물이 바람직한 화합물이다. 사용될 수 있는 다른 2무수물로는 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산(페릴렌 3,4,9,10)-테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 또는 2,3,4,5-테트라카르복시 히드로푸란의 2무수물이 있다. 다작용성 화합물은 수지를 기준으로 하여 약 0.05 내지 2중량%의 양으로 사용된다.

유리 섬유의 첨가는 형상화된 물품의 내충격성, 굴곡 강화 강도 및 파단시응력을 상당히 증가시킨다.

약 5중량%의 양의 사용은 이미 기계적 성질을 개선시키기에 효과적이며; 유리 섬유의 바람직한 농도는 10 내지 50중량%가 일반적이다.

유리 섬유의 길이는 0.2 내지 1mm가 일반적이다.

표면 처리제는 공지된 유형이며, 비닐트리클로로실란, Cr-메타크릴레이트 및 다른 금속, 즉 티탄 알코올레이트와 같은 화합물을 포함할 수 있다.

안정화제, 산화방지제, 가소제, 핵형성 화합물, 안료, 방염 화합물, 비활성 강화 충전제, 예를 탄산칼슘 및 탈크와 같은 통상적인 첨가제가 수지에 첨가될 수 있다.

본 발명의 방법에 사용될 수 있는 유리 강화 수지는 이들의 용융 흐름 성질이 높은 전단 민감성을 특징으로 하기 때문에, 최종 압출 취입 성형물을 발포시키는데에 특히 적합하다.

본 발명의 방법에 사용되는 폴리에스테르 수지는 테레프탈산 또는 디메틸에스테르와 같은 이것의 유도체 또는 나프탈렌디카르복실산과 같은 방향족 디카르복실산과 에틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 탄소수 2 내지 12개의 디올의 중축합 반응의 생성물이다.

또한, 이러한 정의에 있어서, 테레프탈산으로부터 유도된 단위의 일부(약 25% 이하)가 이소프탈산 또는 다른 디카르복실산으로부터의 단위로 치환된 공중합체가 포함된다.

폴리에틸렌테레프탈레이트 및 나프탈레이트가 바람직한 수지이다.

폴리에스테르 수지는 약 20중량% 이하의 폴리카아보네이트 또는 폴리프로락톤과 같은 다른 양립성 중

합체와 혼합될 수 있다.

액체 결정을 가지며 아 및 NH₂기와 같은 반응성 기를 함유하는 중합체 또는 화합물이 5중량 % 이하의 소량으로 첨가되면, 기계적 성질이 개선된다.

[실시예 1]

융점이 253℃ 이고 고유점도가 0.66dl/g인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 30kg/h를 PET의 용융 중축합 공획으로부터 직경이 30mm 이고 기체방출 장치가 역회전식의 기어가 맞물리지 않은 2축 스크루 압출기에 연속적으로 공급하였다. 피로멜리트산 2무수물(PMDA) 20중량 %와 결정성 PET(I.V.=0.64)의 590g/h를 중량 계량 공급 장치를 사용하여 압출기에 연속적으로 공급하였다.

시험 조건은 다음과 같았다 :

- 용융물중의 피로멜리트산 2무수물=0.6중량 %
- 스크루 속도=415RPM
- 스크루의 길이/직경 비(L/D)=24
- 평균 체류 시간=18-25초
- 배럴 온도=283℃
- 용융 온도=290℃

직경이 7mm인 이중 구멍이 있는 다이를 압출을 위해 사용하였다.

스트랜드 펠릿화기를 사용하여 직경이 3mm이고 길이가 5mm인 원통형 칩을 얻었다. 칩의 고유점도는 0.65 ml/g이었다.

이렇게 해서 얻은 칩 10kg/h를 건조 후에, 직경이 70kg이고 L/D 비가 32인 2축 스크루 압출기에 공급하였다.

중합체 용융(L/D=12) 후에, 주어진 양의 유리 섬유를 측면 구멍을 통해 공급하였다.

나머지 길이(L/D=20)는 유리 섬유를 중합체와 혼합시키는데에 사용하였다. 압출기 중의 체류 시간은 60~90초이었다.

혼합물의 길이가 750mm인 플랫 다이를 통해 압출시키고, 3개의 냉각 드럼에 수집한 후, 추가로 냉각시켜서 수득된 박을 안정화시켰다. 박의 일부를 190℃에서 12시간 동안 고급화시켰다.

기계적 성질을 고급화시키지 않은 박의 기계적 성질 또한 기록한 하기의 표에 기재하였다.

기계적 성질은 10mm/분으로 실온에서 작동되는 히스트론 시리즈(Histron Series) 4500을 사용하여 측정하였다.

각각의 샘플에 대한 5개 이상의 시편을 시험하였다.

내충격성은 2J 해머 및 노치된 시편을 사용하는 테스터 아이조드 시이스트(Tester Izod Ceast)를 사용하여 측정하였다.

[표 1]

박	고유점도 (dl/g)	인장계수 (GPa)	이아조드 내충격강도 (J/m)
1) PET		2.5	30
2) PET+0.4% PMDA		2.5	38
3) PET+20% 유리섬유 +0.4% PMDA	0.80	4-7.1(*)	87
4) PET+30% 유리섬유 +0.4% PMDA	0.850	5.1-9.4(*)	118
5) PET+40% 유리섬유 +0.4% PMDA	0.860	6.2-14.8(*)	140
1) 90℃에서 12시간 고급화 후		3.4	
2) 90℃에서 12시간 고급화 후		3.5	
3) 90℃에서 12시간 고급화 후	0.85	4.9-8.7(*)	80
4) 90℃에서 12시간 고급화 후	0.920	6-11(*)	90
5) 90℃에서 12시간 고급화 후	0.950	6.4-13.8(*)	118

(*) 가장 큰 값은 압출 방향을 나타내고, 가장 낮은 값은 적각 방향을 나타낸다.

[실시에 2]

실시에 1의 PET 대신에, I.V.=0.62 dl/g이고 용점이 253℃인 PET 조각을 사용하여 실시에 1에서 보고된 것과 유사한 결과를 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 섬유 및 중합체의 고유점도를 증가시킬 수 있는 다작용성 화합물과 혼합된 폴리에스테르 수지를, 120초 미만의 용융 형성화 과정 동안의 체류 시간, 및 300℃ 미만의 용융상의 온도를 사용하여, 방향족 테트라카르복실산 2무수물, 1, 2, 3, 4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물 및 2, 3, 4, 5-테트라카르복시테트라히드로푸란 2무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 수지 말단 기와 부가 반응시켜서 용융 형성화시키는 것을 포함하여, 폴리에스테르 수지로부터 유리 섬유 강화 물품을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리 섬유를 10 내지 50중량 %의 양으로 사용하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 다작용성 화합물이 수지를 기준으로 하여 0.05 내지 2중량 %의 양으로 사용되는 피로멜리트산 2무수물인 방법.

청구항 4

제1항에 따르는 방법에 의해 제조된, 고유점도가 0.6 dl/g보다 높은 폴리에스테르 수지로부터 제조된 유리 섬유 강화 물품.

청구항 5

제1항에 따르는 방법에 의해 제조된, 고유점도가 0.6 dl/g 보다 높은 폴리에스테르 수지로부터 제조된 유리 섬유 강화된 발포된 물품.